

**Method of producing glass substrates with improved long-term rigidity at elevated temperatures**

Patent Number: ☐ [US5716424](#)  
Publication date: 1998-02-10  
Inventor(s): JONSKER GERHARD (DE); MENNIG MARTIN (DE); SCHMIDT HELMUT  
Applicant(s): INST NEUE MAT GEMEIN GMBH (DE)  
Requested Patent: ☐ [DE4217432](#)  
Application: US19940338516 19941209  
Priority Number(s): DE19924217432 19920526; WO1993EP00484 19930303  
IPC Classification: C03C17/00  
EC Classification: [C03C17/02](#), [C03C17/25](#)  
Equivalents: ☐ [EP0642475](#) (WO9324424), [B1](#), JP7507261T, ☐ [WO9324424](#)

---

**Abstract**

---

PCT No. PCT/EP93/00484 Sec. 371 Date Dec. 9, 1994 Sec. 102(e) Date Dec. 9, 1994 PCT Filed Mar. 3, 1993 PCT Pub. No. WO93/24424 PCT Pub. Date Dec. 2, 1993 Described is a process for the manufacture of glass substrates with improved long-term stability at raised temperatures, in which process a glass substrate is provided with a coating, this coating being prepared from a composition, which was obtained through hydrolysis and condensation of a compound that was dissolved in a solvent and belonged to at least one element from the group Si, Al, Ti and Zr and/or a suitable precondensate, optionally in combination with compounds, which are soluble in the reaction medium, of at least one element from the group of alkali metals, alkali earth metals, and boron. After the coating composition is deposited, the coating obtained thus is heat treated. The process is characterized in that the coating is not completely compacted.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 42 17 432 A 1

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 03 C 17/25**  
C 03 C 3/04  
C 03 C 4/20  
G 02 B 1/00  
E 04 B 1/94

⑳ Aktenzeich n: P 42 17 432.5  
㉑ Anmeldetag: 26. 5. 92  
㉒ Offenlegungstag: 2. 12. 93

DE 42 17 432 A 1

㉑ Anmelder:

Institut für neue Materialien gemeinnützige GmbH.  
Universität des Saarlandes, 6600 Saarbrücken, DE

㉒ Vertreter:

Dannenberg, G., Dipl.-Ing., 60313 Frankfurt;  
Weinhold, P., Dipl.-Chem. Dr., 80803 München;  
Gudel, D., Dr.phil.; Schubert, S., Dipl.-Ing., 60313  
Frankfurt; Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anwälte, 80803 München

㉓ Erfinder:

Mennig, Martin, Dr., 66996 Fischbach, DE;  
Jonschker, Gerhard, Dr., 66583 Elversberg, DE;  
Schmidt, Helmut; Prof. Dr., 66130 Saarbrücken, DE

㉔ Verfahren zur Herstellung von Glas mit verbesserter Langzeitstandfähigkeit bei erhöhten Temperaturen

㉕ Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Glas mit verbesserter Langzeitstandfähigkeit bei erhöhten Temperaturen, bei dem ein Grundglas mit einem Überzug versehen wird, wobei dieser Überzug hergestellt wird aus einer Überzugszusammensetzung, die erhalten wurde durch Hydrolyse und Kondensation einer in einem Lösungsmittel gelösten Verbindung mindestens eines Elements aus der Gruppe Si, Al, Ti und Zr und/oder eines entsprechenden Vorkondensats, gegebenenfalls in Kombination mit im Reaktionsmedium löslichen Verbindungen mindestens eines Elements aus der Gruppe der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und Bor. Nach Aufbringen der Überzugszusammensetzung wird der erhaltene Überzug wärmebehandelt. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Überzug nicht vollständig verdichtet.

DE 42 17 432 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Glas mit verbesserter Langzeitstandfähigkeit bei erhöhten Temperaturen, insbesondere ein Verfahren, bei dem ein Grundglas mit einem Überzug versehen wird, der eine gewisse Restporosität aufweist und deshalb bei erhöhten Temperaturen eine Volumenkontraktion erfährt.

Es ist bekannt, daß man Glas mit einem Überzug aus Materialien auf der Basis von Si, Ti, Zr, Al usw. versehen kann, um verschiedene Eigenschaften des Grundglases zu verbessern. Grundsätzlich wird dabei über einen naßchemischen Prozeß (z. B. Sol-Gel-Prozeß) eine Überzugsschicht auf dem Grundglas aufgetragen und diese Schicht dann durch Erwärmung zu einem porenfreien Film verdichtet. Es ist auch bekannt, daß solche Überzüge z. B. die Festigkeit von Glas erhöhen, besonders dann, wenn ihr Ausdehnungskoeffizient kleiner als der des Grundglases ist. Dabei lassen sich zwei Mechanismen unterscheiden. Der eine besteht in der Verringerung der Anzahl von Defekten auf der Glasoberfläche und der andere besteht darin, daß sich durch den kleineren thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Schicht beim Abkühlen nach der Verdichtung Druckspannungen im oberflächennahen Bereich ausbilden. Da solche Druckspannungen generell die Festigkeit von Glas erhöhen, wirkt sich dies auch auf die thermische Beständigkeit aus, da dadurch auch die bei erhöhten Temperaturen auftretenden Spannungen erst bei größeren Belastungen zum Bruch führen. Ähnliches kennt man von thermisch oder chemisch gehärteten Gläsern; auch diese zeichnen sich durch eine höhere Thermoschockbeständigkeit aus. Deshalb werden derartige Gläser in Gebieten eingesetzt, wo sie einer thermischen Belastung standhalten können müssen, z. B. beim Brandschutz.

Während es also bereits Verfahren gibt, das Thermoschockverhalten von Gläsern zu verbessern, ist es bisher noch nicht gelungen, Gläser bereitzustellen, deren Langzeitstandfähigkeit bei erhöhten Temperaturen zufriedenstellend ist, also z. B. eine Glasscheibe zu entwickeln, die nicht wegzufließen beginnt, wenn sie über einen längeren Zeitraum einer erhöhten Temperatur ausgesetzt wird. Insbesondere Gläser, die leicht und kostengünstig hergestellt werden können (und deshalb für die meisten Anwendungen bevorzugt werden), z. B. Natron-Kalk-Gläser, weisen in der Regel bedingt durch ihre Zusammensetzung eine niedrige Glasübergangstemperatur bzw. eine niedrige Viskosität bei Temperaturen auf, denen dieses Glas im Rahmen einer bestimmten Anwendung sicher bzw. möglicherweise ausgesetzt wird. Selbst bei vergleichsweise milden Temperaturen kann es bei derartigen Gläsern bereits zu Problemen hinsichtlich des Erweichens und Wegfließens kommen. Beispiele für Gläser, die (möglicherweise) erhöhten Temperaturen (gegebenenfalls in Kombination mit korrosiven Bedingungen) ausgesetzt werden, sind Ofensichtfenster, Brandschutzverglasungen, optische Gläser und Chemikalienbehältnisse.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem man ausgehend von einem (möglichst billigen) Grundglas in kostengünstiger Weise zu einem Glas mit verbessertem Fließverhalten, d. h. verbesserter Langzeitstandfähigkeit bei erhöhten Temperaturen, gelangen kann, indem man die nach außen auftretende Viskosität des Grundglases erhöht. Überraschenderweise wurde gefunden, daß die obige Aufgabe gelöst werden kann, wenn man

mit Hilfe eines Überzugs auf der Oberfläche des Glases nicht wie bei den üblichen Verfahren zur Verbesserung der Thermoschockbeständigkeit eine Druckspannung, sondern eine Zugspannung aufbringt, und zwar während der Aufheiz- bzw. Erhitzungsperiode. Dies gelingt dann, wenn Schichten aufgebracht werden, die durch ihre thermomechanischen bzw. thermochemischen Eigenschaften bei Temperaturerhöhung zu einer Volumenreduktion neigen und damit auf der Oberfläche des Grundglases Zugspannungen erzeugen. Derartige Schichten lassen sich herstellen, wenn man in üblicher Weise einen Überzug auf dem Grundglas herstellt, diesen aber nicht vollständig verdichtet. Mit andern Worten, der Überzug weist nach seiner Herstellung noch eine gewisse Restporosität auf.

Demgemäß stellt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Glas mit verbesserter Langzeitstandfähigkeit bei erhöhten Temperaturen bereit, bei dem man

- a) auf das Grundglas eine Überzugszusammensetzung aufbringt, die erhalten wurde durch Hydrolyse und Kondensation mindestens einer flüssigen und/oder in einem Lösungsmittel gelösten Verbindung mindestens eines Elements aus der Gruppe Si, Al, Ti und Zr und/oder eines entsprechenden Vor-kondensats, gegebenenfalls in Kombination mit im Reaktionsmedium löslichen Verbindungen mindestens eines Elements aus der Gruppe der Alkalimetalle (z. B. Na, K, Li), Erdalkalimetalle (z. B. Ca, Mg, Ba) und Bor und gegebenenfalls in Anwesenheit eines Kondensationskatalysators; und
- b) den so erhaltenen Überzug wärmebehandelt.

Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug nicht vollständig verdichtet wird, d. h. am Ende des Verfahrens noch eine gewisse Restporosität aufweist, insbesondere eine (vorzugsweise sehr hohe) Mikroporosität (Poren im nm-Bereich).

Vorzugsweise wird die Überzugszusammensetzung nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt.

Besonders geeignet für den obigen Zweck sind (stark) mikroporöse Schichten. Derartige Schichten sind z. B. solche mit einem relativ hohen  $\text{SiO}_2$ -Anteil (z. B. mindestens 80 und insbesondere mindestens 90 Mol-% Si, bezogen auf insgesamt anwesende Zentralatome). Derartige Schichten verfügen über eine hohe Grenzflächenenergie und können beim Erwärmen kompaktiert werden. Eine Mikroporosität kann aber auch dadurch erzeugt werden, daß man z. B. eine Alkyltrialkoxysilan-Verbindung als eine Ausgangsverbindung für die Überzugszusammensetzung einsetzt. Die nicht hydrolysierbare Alkylgruppe ist dann im fertigen Überzug noch vorhanden, kann aber z. B. thermisch entfernt werden, wobei sie eine "Lücke" (Pore) zurückläßt. Zusätzlich macht die Verwendung einer derartigen Verbindung (z. B. Methyltriethoxysilan) den Überzug weniger spröde (Erhöhung der Plastizität) und wird auch aus diesem Grund bevorzugt. Vorzugsweise werden mehr als 50, insbesondere mehr als 75 Mol-% an derartiger Ausgangsverbindung eingesetzt. Auch der unten näher beschriebene Zusatz von z. B. Kieselsol kann die Porosität des Überzugs erhöhen, wenngleich es sich in diesem Fall nicht um (die bevorzugte) Mikroporosität handelt.

Als Grundglas, das nach dem obigen Verfahren beschichtet werden soll, kommen insbesondere Silicatgläser (z. B. Fensterglas und Flaschenglas), Bleisilicatgläser, Phosphat-, Borat- und Seltenerd-Gläser (La, Ce, Y und dergleichen) mit oder ohne Alkali- und/oder Erdalkali-

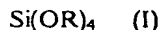
anteile (z. B. Na, K, Ca, Ba) in Frage. Es können jedoch auch andere Gläser nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichtet werden, z. B. Halogenid-(z. B. Fluorid-) und Chalkogenid-(z. B. Sulfat-) Gläser.

Erfindungsgemäß werden als Überzugszusammensetzungen  $\text{SiO}_2$ —,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —,  $\text{ZrO}_2$ —,  $\text{TiO}_2$ —,  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ —,  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ —,  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ —,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ — und  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Zusammensetzungen bevorzugt. Besonders bevorzugt werden  $\text{SiO}_2$ —,  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ — und  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Überzugszusammensetzungen.

Als Ausgangsverbindungen für die Überzugszusammensetzung eignen sich flüssige und/oder im Reaktionsmedium (Lösungsmittel) lösliche Verbindungen der genannten Elemente, z. B. Hydroxide, Alkoxide, Halogenide (Fluoride, Chloride, Bromide, Iodide), Säuren, Salze mit organischen oder anorganischen Säuren oder Basen und Komplexverbindungen bzw. Additionsverbindungen.

Konkrete Beispiele für die obigen Verbindungen sind Hydroxide, wie  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; hydrolysierbare Alkoxide, wie  $\text{NaOR}$ ,  $\text{KOR}$ ,  $\text{Mg}(\text{OR})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OR})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OR})_3$ ,  $\text{B}(\text{OR})_3$ ,  $\text{Si}(\text{OR})_4$ ,  $\text{RSi}(\text{OR})_3$ ,  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR})_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  und  $\text{Zr}(\text{OR})_4$ , wobei R eine geradkettige oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 (vorzugsweise 1 bis 4) Kohlenstoffatomen (z. B. Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl) ist; Halogenide, wie  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{R}'\text{SiCl}_3$ ,  $\text{—R}'_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{ZrCl}_4$  ( $\text{R}'$  = von den obigen Alkylgruppen abgeleitete Alkoxygruppe); Säuren, wie Borsäure; Salze, wie Borate, Nitrate, Phosphate, Carboxylate (z. B. Formiate, Acetate, Citrate, Tartrate, basische Acetate und Benzoate) und Phenolate; sowie Komplexverbindungen, wie Acetylacetonate und Salicylate und Anlagerungs-(Additions-)verbindungen wie z. B.  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ , Dioxan, THF, Pyridin und dergleichen.

Vorzugsweise ist eine der Ausgangsverbindungen eine Verbindung der allgemeinen Formel (I):



worin R wie oben definiert ist.

Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfassen die Ausgangsverbindungen neben solchen der obigen Formel (I) auch solche der allgemeinen Formel (II):



worin R wie oben definiert ist und  $\text{R} \cdot$  für R oder Aryl, insbesondere Phenyl, steht.

Die Ausgangsverbindungen werden vorzugsweise in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel oder einer Mischung aus Wasser und einem damit mischbaren organischen Lösungsmittel (vorzugsweise einem Alkohol) gelöst und der hydrolytischen Polykondensation unterworfen. Organische Lösungsmittel sind im Hinblick auf die erzielbaren besseren Beschichtungseigenschaften bevorzugt, wobei mit Wasser zumindest teilweise mischbare Lösungsmittel besonders bevorzugt werden. Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel sind ein- oder mehrwertige Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, tert-Butanol, Ethylenglykol und Glycerin; Ether, wie Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran und Ethylenglykolmonomethylether; Ester, wie Essigester und Diethylenglykolacetat; Ketone, wie Aceton und Methylglykethon; Kohlenwasserstoffe, wie Benzol und Toluol; Halogenkohlenwas-

serstoffe, wie Kohlenstofftetrachlorid; und Dimethylformamid. Unter den organischen Lösungsmitteln werden Alkohole bevorzugt.

Die Hydrolyse und Polykondensation kann in einem Schritt in Gegenwart mindestens der zur vollständigen Hydrolyse der vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen stöchiometrisch erforderlichen Wassermenge durchgeführt werden. Alternativ kann man zunächst eine Vorkondensation in Gegenwart einer geringeren Wassermenge als der zur vollständigen Hydrolyse oder der vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen stöchiometrisch erforderlichen Menge und anschließend eine Weiterkondensation unter Zugabe mindestens der Wassermenge, die zur Hydrolyse der verbliebenen hydrolysierbaren Gruppen erforderlich ist, durchführen.

Die Polykondensation kann gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationskatalysators durchgeführt werden, z. B. einer Protonen oder Hydroxylionen abspaltenden Verbindung oder eines Amins. Spezielle Beispiele hierfür sind organische und anorganische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure und Essigsäure, sowie organische und anorganische Basen, wie Ammoniak, Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide (z. B.  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  oder  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) und im Reaktionsmedium lösliche Amide, z. B. niedere Alkylamine und Alkanolamine. Hierbei sind flüchtige Säuren und Basen, insbesondere Salzsäure, Ammoniak und Triethylamin, besonders bevorzugt. Die Gesamt-Katalysatorkonzentration kann z. B. bis zu 5 Mol/Liter betragen.

Die Konzentration der Ausgangsverbindung(en), bezogen auf das Lösungsmittel, wird so eingestellt, daß eine für die anschließende Beschichtung geeignete Viskosität der Überzugszusammensetzung gewährleistet ist.

Die Hydrolyse und partielle Vorkondensation wird üblicherweise bei Raumtemperatur durchgeführt, jedoch können auch höhere Temperaturen, vorzugsweise bis zum Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels, angewandt werden. Die Reaktionsbedingungen werden so eingestellt, daß die entstehende Beschichtungslösung eine für die Beschichtung des Grundglases in dünner Schicht geeignete Viskosität von z. B. 1 bis 5 mPa · s hat.

Die erhaltene Beschichtungslösung (Überzugszusammensetzung) wird dann auf übliche Weise auf das zu behandelnde Grundglas aufgebracht, vorzugsweise durch Tauchen, Ziehen oder Sprühen. Besonders bevorzugt werden Tauchverfahren.

Die Auftragsmenge wird so gewählt, daß die Schichtdicke des nach der Wärmebehandlung erhaltenen Überzugs etwa 0,8 bis 8  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 1,5 bis 3  $\mu\text{m}$ , z. B. 2  $\mu\text{m}$ , beträgt.

Insbesondere, wenn Schichtdicken über 2  $\mu\text{m}$  angestrebt werden, wird vorzugsweise eine Dispersion von z. B.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{ZrO}_2$  bzw. der entsprechenden Mischoxide in Wasser und/oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel der Beschichtungslösung zugesetzt oder in den Herstellungsprozeß mit einbezogen. Die Teilchengröße der eingesetzten Dispersionen ist von der beabsichtigten Verwendung abhängig, beträgt aber vorzugsweise 4 bis 20 nm.

Der Beschichtungslösung können auch rheologisch aktive Additive in üblichen Mengen zugesetzt werden. Beispiele für derartige Additive sind Cellulosederivate, wie Methylcellulose und Hydroxypropylcellulose, Ethylenglykol, Glycerin, Polyethylenglykol, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol und dergleichen.

Bei der Beschichtung des Grundglases kann die Über-

zugszusammensetzung direkt auf das noch heiße Grundglas aus dem Fertigungsprozeß aufgebracht werden, z. B. durch Aerosol-Beschichtung. In diesem Fall erübrigt sich ein separater Trocknungs- und Wärmebehandlungsschritt. Anderenfalls, z. B. bei der Beschichtung eines Grundglases, das nachträglich beschichtet werden soll, erfolgt die Trocknung des Überzugs bei Normaldruck oder vermindertem Druck und einer Temperatur um den Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels, z. B. 10 Minuten bei 110°C.

In der anschließenden Verfahrensstufe wird der Überzug bei einer Temperatur unterhalb des Erweichungspunkts des Grundglases so wärmebehandelt, daß keine vollständige Verdichtung des Überzugs erfolgt. Die Behandlungstemperatur wird so gewählt, daß keine Formänderung erfolgt. Bei Flachglas (Fensterglas) bedeutet dies z. B., daß die Temperatur nicht über 500°C liegen sollte.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung, ohne diese zu beschränken.

#### Beispiel 1

##### Herstellung eines SiO<sub>2</sub>-Sols

###### Benötigte Chemikalien:

20 ml Methyltriethoxysilan  
6 ml Tetraethoxysilan  
6 ml Wasser  
6 ml Propanol  
0,02 ml HCl (konz.)

Die Alkoxysilane werden unter Rühren gemischt und 3 ml Propanol werden zugegeben. Wasser, die restlichen 3 ml Propanol und die konzentrierte Salzsäure werden gemischt und langsam unter Rühren zufließen gelassen. Nach 20 min. ist das Sol auf Raumtemperatur abgekühlt und wird durch ein 0,2-µm-Spritzenfilter filtriert.

Beschichtet wird Fensterglas mit Hilfe einer Tauchbeschichtungsapparatur (Ziehgeschwindigkeiten 1–8 mm/s). Die frisch gezogenen Schichten werden 15 min. bei 60°C getrocknet und anschließend in einem Ofen nach folgendem Temperaturprogramm (unvollständig) verdichtet:

Raumtemperatur auf 400°C mit 1 K/min,  
400°C auf 500°C mit 0,3 K/min.

Diese Temperaturbedingungen reichten nicht aus, den Überzug vollständig zu verdichten. Vielmehr blieben viele kleine, mit dem bloßen Auge nicht sichtbare Mikroporen im Überzug zurück. Die Dicke des fertigen Überzugs lag bei ca. 1,5 µm.

#### Beispiel 2

##### Herstellung eines Sols mit TiO<sub>2</sub>-Anteil

###### Benötigte Chemikalien:

16,8 ml Methyltriethoxysilan  
2,3 ml Tetraethoxysilan  
8 ml Wasser  
4 ml Titan(IV)isopropylat  
21 ml Ethanol  
0,04 ml HCl (konz.)

Die Alkoxysilane werden gemischt und mit 2 ml Ethanol,

0,04 ml HCl und 1 ml Wasser versetzt. Nach 5 min starken Rührens werden 4 ml Titan(IV)isopropylat hinzugegeben und es wird eine weitere Minute gerührt. Danach werden 7 ml Wasser und 19 ml Ethanol hinzugegeben und die resultierende Mischung wird nach 20 Minuten durch ein 0,8-µm-Spritzenfilter filtriert.

Beschichtet wird Fensterglas mit Hilfe einer Tauchbeschichtungsapparatur (Ziehgeschwindigkeiten 1–6 mm/s). Die frisch gezogenen Schichten werden 15 min. bei 60°C getrocknet und anschließend in einem Ofen nach folgendem Temperaturprogramm verdichtet:

Raumtemperatur auf 400°C mit 1 K/min,  
400°C auf 500°C mit 0,3 K/min.

Die Dicke des fertigen Überzugs lag bei 1–1,6 µm.

#### Beispiel 3

##### Herstellung eines Beschichtungssols mit Kieselolanteil

###### Benötigte Chemikalien:

20 ml Methyltriethoxysilan  
6 ml Tetraethoxysilan  
15 g Bayer-Kieselol Typ 300, 30 Gew.-% (auf 45 Gew.-% einkonzentriert)  
0,3 ml HCl (konz.)  
5 ml Propanol

Die Silane werden vorgelegt und unter starkem Rühren wird das Kieselol zugegeben. Nachdem sich eine Emulsion gebildet hat (ca. 20 Sek.) wird die Salzsäure zum Start der Hydrolyse zugesetzt. Die Mischung bleibt noch 20–60 Sek. trübe und wird anschließend schlagartig zuerst zäh-, dann dünnflüssig und klar. Während dieser Reaktion erwärmt sich das Sol auf ca. 40°C. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird durch ein 0,8-µm-Filter mit 5-µm-Vorfilter filtriert. Das so hergestellte Sol kann mit Ethanol auf eine gewünschte Viskosität eingestellt werden und steht mindestens 6 h zum Beschichten zur Verfügung.

Beschichtet wird Fensterglas mit Hilfe einer Tauchbeschichtungsapparatur mit Ziehgeschwindigkeiten von 3–10 mm/s. Die frisch gezogenen Schichten werden 15 min. bei 60°C getrocknet und anschließend in einem Ofen nach folgendem Temperaturprogramm verdichtet:

Raumtemperatur auf 400°C mit 1 K/min,  
400°C auf 500°C mit 0,3 K/min.

Die Dicke des fertigen Überzugs lag bei 2–6,5 µm.

#### Beispiel 4

##### Herstellung eines Beschichtungssols mit Zirkonoxidanteil

###### Benötigte Chemikalien:

19,2 ml Methyltriethoxysilan  
2,6 ml Tetraethoxysilan  
5,1 ml H<sub>2</sub>O  
2,7 ml Zirkonium(IV)butylat (80% in n-Butanol)  
10,0 ml Propanol  
0,05 ml HCl (konz.)

Die Silane werden vorgelegt und mit der Salzsäure und 1 ml Wasser 5 min. vorhydrolysiert. Zur Homogenisierung der Lösung werden noch 3 ml Propanol hinzu-

gegeben. Nach Ablauf der 5 min. wird eine Mischung aus 3 ml Propanol und 2,7 ml Zirkon(IV)butylat unter heftigem Rühren zu dem Vorhydrolysat gegeben. Nach einer Minute kann das restliche Wasser (4,1 ml), vermischt mit 4 ml Propanol, zugegeben werden. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist und durch ein 0,8 µm Filter filtriert wurde, kann sie für mindestens 8 h zum Beschichten verwendet werden.

Beschichtet wird Fensterglas mit Hilfe einer Tauchbeschichtungsapparatur mit Ziehgeschwindigkeiten von 1–6 mm/s. Die frisch gezogenen Schichten werden 15 min. bei 60°C getrocknet und anschließend in einem Ofen nach folgendem Temperaturprogramm verdichtet:

Raumtemperatur auf 400°C mit 1 K/min,  
400°C auf 500°C mit 0,3 K/min.

Die Dicke des fertigen Überzugs lag bei 1–1,5 µm.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Glas mit verbesserter Langzeitstandfähigkeit bei erhöhten Temperaturen, bei dem man

- a) auf ein Grundglas eine Überzugszusammensetzung aufbringt, die erhalten wurde durch Hydrolyse und Kondensation mindestens einer flüssigen und/oder in einem Lösungsmittel gelösten Verbindung mindestens eines Elements aus der Gruppe Si, Al, Ti und Zr und/oder eines entsprechenden Vorkondensats, gegebenenfalls in Kombination mit im Reaktionsmedium löslichen Verbindungen mindestens eines Elements aus der Gruppe der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und Bor und gegebenenfalls in Anwesenheit eines Kondensationskatalysators; und
- b) den so erhaltenen Überzug wärmebehandelt; **dadurch gekennzeichnet**, daß man den Überzug nicht vollständig verdichtet.

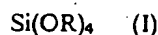
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Überzugszusammensetzung nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt wird.

3. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Grundglas um ein Silicatglas, Bleisilicatglas, Phosphat-, Borat- oder Seltenerdglas mit oder ohne Alkali- und/oder Erdalkalianteil handelt.

4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Überzugszusammensetzung eine SiO<sub>2</sub>–, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–, ZrO<sub>2</sub>–, TiO<sub>2</sub>–, SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>–, SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>–, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>–, Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>– oder Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-Zusammensetzung, und insbesondere eine SiO<sub>2</sub>–, SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>– oder SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-Zusammensetzung ist.

5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als im Lösungsmittel gelöste Ausgangsverbindungen Hydroxide, Alkoxide, Halogenide, Säuren, Salze, Komplexe und/oder Additionsverbindungen der genannten Elemente verwendet werden.

6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Ausgangsverbindungen eine solche der allgemeinen Formel (I) ist:



worin R für eine Alkylgruppe mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine weitere Ausgangsverbindung eine solche der allgemeinen Formel (II) ist:



worin R wie in Anspruch 6 definiert ist und R• für R oder C<sub>6</sub>–C<sub>14</sub> Aryl, insbesondere Phenyl, steht.

8. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel Wasser oder eine Wasser/Alkohol-Mischung ist.

9. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Hydrolyse und Kondensation in Gegenwart eines sauren oder basischen Kondensationskatalysators durchgeführt werden.

10. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man der Überzugszusammensetzung vor, während und/oder nach der Herstellung derselben eine Dispersion von SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und/oder ZrO<sub>2</sub> bzw. der entsprechenden Mischoxide in Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel zusetzt.

11. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufbringen der Überzugszusammensetzung durch Tauchen, Ziehen oder Sprühen erfolgt.

12. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung der Überzugs bei einer Temperatur unterhalb des Erweichungspunkts des Grundglases, und vorzugsweise unter 550°C erfolgt.

13. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der wärmebehandelte Überzug eine Dicke von 0,8 bis 8 µm, insbesondere 1,5 bis 3 µm, aufweist.

14. Glas mit verbesserter Langzeitstandfähigkeit bei erhöhten Temperaturen, erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13.

15. Verwendung des Glases nach Anspruch 14 für Ofensichtfenster, Brandschutzverglasungen, optische Gläser und Chemikalienbehältnisse.

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**